

Perfluoroalkylsulfonoalkyl acrylates and methacrylates, process for their preparation and their use.

Publication number: EP0190993

Publication date: 1986-08-13

Inventor: KLEINER EDUARD; KARYDAS ATHANASIOS

Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)

Classification:

- International: *D06M15/277; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/18; C08F20/00; C08F20/38; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/02; D06M13/244; D06M13/248; D06M13/265; D06M101/00; D06M101/02; D06M101/06; D06M101/08; D06M101/16; D06M101/30; D06M101/32; D06M101/34; D06M15/21; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/00; C08F20/00; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/00; (IPC1-7): C07C147/02; C08F120/38*

- European: C07C147/02; C08F20/38

Application number: EP19860810042 19860124

Priority number(s): US19850697593 19850130

Also published as:



JP61176560 (A)



EP0190993 (A3)



EP0190993 (B1)

Cited documents:



US3655732

Report a data error here

Abstract of EP0190993

Perfluoralkylgruppen enthaltende Acrylate und Methacrylate der Formel I $Rf(CH_2)_nSO_2(CH_2)_mO_2C-@=CH_2$ (I), worin Rf Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy substituiertes Perfluoralkyl R Wasserstoff oder Methyl n 2-20 und m 2-20 sind, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung wasser-, öl und schmutzabweisender Ausrüstungen von Textilien.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=EP0190993&F=0>

EUROPEAN PATENT APPLICATION

Application number: 86810042.1

Int. Cl.⁴: **C 07 C 147/02**
C 08 F 120/38

Date of filing: 24.01.86

Priority: 30.01.85 US 697593

Date of publication of application:
13.08.86 Bulletin 86/33

Designated Contracting States:
BE CH DE FR GB IT LI NL

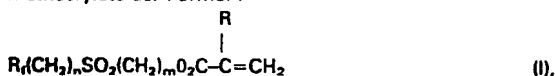
Applicant: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

Inventor: **Kleiner, Eduard**
Hemlock Hill Road
Pound Ridge New York 10576(US)

Inventor: **Karydas, Athanasios**
574 92nd Street
Brooklyn New York 11209(US)

Perfluoroalkylsulfonoalkyl acrylates and methacrylates, process for their preparation and their use.

Perfluoroalkylgruppen enthaltende Acrylate und
Methacrylate der Formel I



worin

R₁ Perfluoroalkyl oder Perfluoroalkoxy substituiertes Perfluoroalkyl

R Wasserstoff oder Methyl

n 2-20 und

m 2-20 sind,

ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung
wasser-, ölund schmutzabweisender Ausrüstungen von
Textilien.

EP 0 190 993 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

6-15242/+ /CGC 1121

Perfluoralkylsulfonoalkylacrylate und -methacrylate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

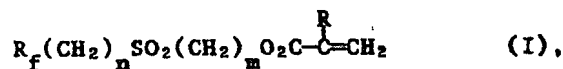
Die vorliegende Erfindung betrifft Perfluoralkylsulfongruppen enthaltende Acrylate und Methacrylate, Polymere davon und ihre Verwendung zur wasser- und ölabweisenden und trockenen Schmutz abweisenden Ausrüstung von Cellulose oder natürlichen und synthetischen Polyamid- und Polyestermaterialien.

Die Erfindung betrifft ferner ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der erwähnten Acrylate und Methacrylate.

Es sind bereits einige strukturell unterschiedliche Acrylate und Methacrylate bekannt, -siehe zum Beispiel U.S. 2,642,416, 3,102,103, 3,282,905, 3,544,663, 3,655,732 und 4,060,681 und DE-A-2 052 579.

Die Herstellung dieser Acrylate und Methacrylate umfasst aufwendige Mehrstufenverfahren, die mit einem unwirtschaftlichen Verlust der teuren Perfluorverbindungen verbunden sind. Perfluoralkyloxyperfluoralkylacrylate und -methacrylate mit einer Thioethergruppe sind im US-Patent 3,763,116 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Acrylate und Methacrylate entsprechen der Formel I



worin

R_f für Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy substituiertes Perfluoralkyl mit bis zu 18 C-Atomen steht,

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

n 2 bis 20 und

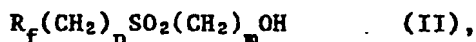
m 2 bis 20 sind.

Die Gruppe R_f kann bis zu 18, bevorzugt 3 bis 18, besonders 6 bis 16 und insbesondere 6 bis 12 C-Atome enthalten. Die Gruppe R_f kann linear oder verzweigt sein. Die Gruppe R_f kann vorteilhaft als Mischung von Perfluoralkylgruppen mit unterschiedlicher Anzahl an C-Atomen vorliegen.

Bei der Gruppe R handelt es sich bevorzugt um Methyl.

In Formel I sind n und m bevorzugt 2 bis 5. Insbesondere ist n 2 und m 2 bis 4. Insbesondere ist m gleich 3.

Die Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise durch Veresterung oder Umesterung erhalten werden. Hierbei setzt man Verbindungen der Formel II



mit Verbindungen der Formel III um,



worin Z für Methoxy, Hydroxy oder Halogen, besonders Chlor, steht.

Die Reaktion wird bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 100°C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Beispiele für Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Dioxan oder Di-n-propyl-ether. Zweckmässig wird die Reaktion in Gegenwart einer Base, z.B. tertiären Niederalkylaminen wie Trimethyl- oder Triethylamin durchgeführt, wenn Z in Formel III für Halogen steht, um den entstehenden Halogenwasserstoff zu binden. Man kann auch einen Ueberschuss der

Verbindung der Formel III einsetzen, um die Bildung des gewünschten Esters zu vervollständigen. Das gewünschte Reaktionsprodukt der Formel I kann mittels konventioneller Methoden isoliert werden, z.B. durch Destillation oder Ausfällung bei kristallinen Produkten. Die Produkte können nach der Isolierung durch Waschen mit Wasser oder Alkanolen wie z.B. Methanol und anschliessendem Trocknen weiter gereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel II sind durch Oxidation eines Thioetheralkohols der Formel IV



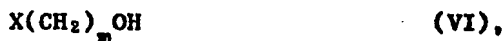
erhältlich.

Ein geeignetes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid in einem organischen sauren Medium, wie z.B. Essigsäure. Die Reaktion wird bei Temperaturen bis zu 100°C durchgeführt, bis der Thioetheralkohol in das entsprechende Sulfon überführt ist. Im allgemeinen begünstigen erhöhte Temperaturen, z.B. zwischen 50 und 100°C, die Bildung des Sulfons. Die Bildung des Sulfons wird auch durch Verwendung eines wesentlichen Ueberschusses von Wasserstoffperoxid begünstigt.

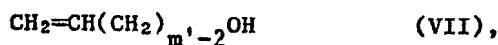
Die Alkohole der Formel IV sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren in einfacher Weise hergestellt werden. Die Alkohole der Formel IV können beispielsweise durch Reaktion eines Merkaptans der Formel V



mit entweder einem Halogenalkanol der Formel VI



worin X Halogen, besonders Cl oder Br ist und m und n die zuvor angegebene Bedeutung haben, oder mit einem ungesättigten Alkohol der Formel VII



worin m' für 3 bis 20 steht, erhalten werden.

Die Reaktion der Verbindungen der Formeln V und VI kann leicht durchgeführt werden, indem man stöchiometrische Mengen dieser Verbindungen in Gegenwart einer Base zur Entfernung des gebildeten Halogenwasserstoffs, und bei Temperaturen von 30 bis 120°C umsetzt, und danach das gebildete Salz durch z.B. Waschen mit Wasser entfernt. Geeignete Basen sind z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Carbamate und Amine, wie z.B. Trimethylamin oder Pyridin. Während der Reaktion sollte soviel Base zugegeben werden, dass der gesamte gebildete Halogenwasserstoff gebunden wird. Die Reaktion kann in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Beispiele hierfür sind Toluol, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid und Alkanole mit vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen.

Die Additionsreaktion des Merkaptans der Formel V mit dem ungesättigten Alkohol der Formel VII wird vorteilhaft in Gegenwart eines Radikale bildenden Initiators bei Temperaturen von 30 bis 100°C durchgeführt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril). Die Reaktion kann in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt werden, z.B. Tetrahydrofuran, Methylethylketon oder Dimethylsulfoxid.

Die Perfluoralkylthiole der Formel V sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, vergleiche die amerikanischen Patentschriften 3,655,732; 3,088,849; 3,145,222; 2,965,659; 2,972,638 und 3,544,663 und die australische Offenlegungsschrift 36 868.

Die erfindungsgemässen α,β -ungesättigten Ester sind sehr reaktiv und können zur Herstellung von Homo- und Copolymeren verwendet werden. Diese Polymeren sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Die Polymerisation der α,β -ungesättigten Ester erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie zum Beispiel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 14/1, S. 1044-1047, (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) oder C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, S. 179-255 (John Wiley and Sons Inc., New York 1952) beschrieben sind.

Die Polymerisation kann in Masse, Lösung, Suspension oder Emulsion vorgenommen werden. Die Lösungs- und Emulsionspolymerisation sind bevorzugt.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ein oder mehrere Monomere in der wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels emulgiert. Die Konzentration an Monomeren beträgt im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%. Die Reaktionstemperatur kann 40 bis 70°C betragen. Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Geeignete Katalysatoren sind alle Verbindungen, die zur Initiierung der Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen verwendet werden. Die Konzentration der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

Die verwendeten oberflächenaktiven Mittel können kationischer, anionischer oder nichtionischer Art sein. Kationische und nichtionische Typen sind bevorzugt, da sie in den meisten Bädern zur Textilbehandlung verwendet werden. Der hydrophobe Teil des oberflächenaktiven Mittels kann ein Kohlenwasserstoffrest oder ein fluoriertes Kohlenwasserstoffrest sein.

Geeignete nichtionische oberflächenaktive Mittel sind z.B. solche, in denen die hydrophile Gruppe eine Polyethoxygruppe und der hydrophobe Teil entweder ein Kohlenwasserstoffrest oder ein perfluoriertes Kohlenwasserstoffrest ist. Als Beispiele seien die

Kondensate von Ethylenoxid mit Alkylphenolen, Alkanolen, Alkylaminen, Alkylthiolen, aliphatischen Carbonsäuren, Fluoralkylcarbonsäuren oder Fluoralkylaminen, genannt.

Geeignete kationische oberflächenaktive Mittel sind z.B. quaternäre Ammoniumsalze oder Aminsalze, die mindestens eine langkettige Alkyl-, Fluoralkyl-, oder eine mit längerkettigem Alkyl substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe enthalten.

Die Polymerisationszeit hängt vom verwendeten Katalysator und der Temperatur und anderen Reaktionsbedingungen ab. Die Zeit beträgt im allgemeinen 0,5 bis 24 Stunden.

Die Polymerisationstemperatur hängt im wesentlichen vom verwendeten Katalysator ab. Bei der Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium beträgt die Temperatur etwa 20 bis 90°C. Die Polymerisation wird, wenn möglich, bei Normaldruck durchgeführt.

Bei der Lösungspolymerisation wird mindestens ein Monomer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, z.B. Tetrahydrofuran oder fluorierete Lösungsmittel wie z.B. Hexafluorxylol, Trifluortoluol oder Mischungen davon mit Aceton und/oder Ethylacetat. Die Polymerisation wird zweckmässig in Gegenwart eines Initiators, z.B. Azobisisobutyronitril oder anderen Azoinitiatoren, bei Temperaturen von 40 bis 100°C unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Konzentration des Initiators beträgt bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

Die Monomeren der Formel I können homopolymerisiert oder mit üblichen Comonomeren, bevorzugt nichtfluorierten Comonomeren copolymerisiert werden. Die Comonomeren können hydrophil oder hydrophob oder Mischungen solcher Comonomeren sein. Um Schmutz ablösende Eigenschaften auf Textilien zu erzielen, werden vorteilhaft hydrophile Comonomere verwendet. Wenn hydrophobe und oleophobe Eigenschaften gewünscht werden, verwendet man hauptsächlich hydrophobe Comonomere. Die Menge des Monomeren der Formel I im Copoly-

meren hängt hauptsächlich von der gewünschten Höhe der Oleophobie und gegebenenfalls Hydrophobie in der endgültigen Ausrüstung von textilen Materialien ab. Bevorzugt sind im Copolymer 10 bis weniger als 100, besonders 50 bis 99,9 und insbesondere 65 bis 90 Gew.-% Monomer der Formel I oder Mischungen davon enthalten, bezogen auf die Mischung der Comonomeren und des Monomer der Formel I.

Beispiele für Comonomere sind:

Ethylen, und Chloro-, Fluoro-, Amido- und Cyano-Derivate von Ethylen wie z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N,N-Dimethylacrylamid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen; Acrylat- und Methacrylatmonomere, besonders solche mit 1 bis 18 C-Atomen in der Estergruppe wie z.B. n-Propylmethacrylat, 2-Methylcyclohexylmethacrylat, Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 3-Methylpentylacrylat, Octylacrylat, Tetradecylacrylat, s-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat und Phenylacrylat; Diene, besonders 1,3-Butadien, Isopren, Chloropren, 2-Fluorbutadien, 1,1,3-Trifluorbutadien, 1,1,2,3-Tetrafluorbutadien, 1,1,2-Trifluor-3,4-dichlorbutadien und Tri- und Pentafluorbutadien und -isopren; N-Vinylmonomere wie z.B. Vinylpyridin, N-Vinylamid, N-Vinylsuccinimid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol; Styrol und Derivate von Styrol wie z.B. o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, m-Ethylstyrol, 2,5-Diethylstyrol; Vinylester und Vinylester von substituierten Säuren, wie z.B. Vinylmethoxyacetat, Vinyltrimethylacetat, Vinylisobutyrat, Isopropenylbutyrat, Vinylacetat, Vinylcaprylat, Vinylpelargonat, Vinylmyristat, Vinyloleat und Vinyllinoleat; Vinylester von aromatischen Säuren wie z.B. Vinylbenzoat.

Lineare und verzweigte α -Olefine mit 1 bis 10 C-Atomen in der Seitenkette sind vorteilhaft als Comonomere. Propylen, Butylen und Isobutylene sind von den α -Olefinen bevorzugt.

Vorteilhaft können auch Vinylcomonomere mit perfluorierten Seitenketten verwendet werden. Solche Comonomere sind z.B. in den US-Patentschriften 2,592,069 und 2,436,144 beschrieben. Weitere Comonomere sind Acrylate und Methacrylate und Derivate davon, die z.B. in den US-Patentschriften 2,628,958; 3,256,230; 2,839,513; 3,282,905; 3,252,932 und 3,304,278 beschrieben sind.

Es können auch geringe Mengen anderer reaktiver Comonomere mitverwendet werden, z.B. solche, mit denen die Wasch- und Trockenreinigungseigenschaften der Textilausrüstung gemäss der Erfindung verbessert werden kann. Solche Monomere reagieren während der Härtung als Vernetzungsmittel. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% verwendet, bezogen auf die Comonomeren.

Beispiele für reaktive Comonomere sind:

Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylat oder -acrylat, Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, t-Butylaminoethylmethacrylat und Glycidylmethacrylat. N-Methylolacrylamid und 2-Hydroxyethylmethacrylat sind bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung von Cellulose und natürlichen oder synthetischen Polyamiden und Polyestern, bei dem auf besagten Materialien eine Schicht eines erfindungsgemässen Homo- oder Copolymer aufgebracht wird.

Beschichtungen mit Homo- und Copolymeren gemäss der Erfindung können mittels Lösungen oder wässrigen Emulsionen auf die Materialien aufgebracht werden. Geeignete Lösungsmittel sind Fluoralkane, Fluorchloralkane, Fluoralkyl substituierte Aromaten, Alkylester von Perfluoralkansäuren, Chloralkane und Chloraromaten, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester und Ether.

Besonders vorteilhaft sind fluorierte Lösungsmittel, besonders α, α, α -Trifluortoluol (Benzotrifluorid), Hexafluorxylol und Mischungen davon mit Ethylacetat oder Aceton. Um eine ausreichende öl- und wasserabweisende Wirkung zu erzielen, beträgt die Konzentration der erfindungsgemässen Polymeren in der Lösung im allgemeinen 0,01 bis 10 und bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. Mischungen von Emulsionen der erfindungsgemässen Polymeren mit Emulsionen von anderen Polymeren und Copolymeren sind besonders vorteilhaft für Textilausrüstungen. Die Polymeren und Copolymeren können Fluor enthalten. Bevorzugt sind Polymere und Copolymere, die kein Fluor enthalten. Beispiele sind Polymere von Alkylacrylaten und Alkylmethacrylaten, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Hexylmethacrylat, und n-Octylmethacrylat. Besonders bevorzugt ist Poly(n-octylmethacrylat). Weitere geeignete Polymere und Copolymere sind solche von Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrol, Alkylstyrol, Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2-Chlor-1,3-butadien; Polymere und Copolymere von Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylstearat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat; Polymere und Copolymere von Vinylhalogeniden und Vinylidenhalogeniden, wie z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid; Polymere und Copolymere von Allylestern wie z.B. Allylpropionat oder Allylcaprylat; Polymere und Copolymere von Vinylketonen, wie z.B. Methylvinylketon und Cetylvinylketon; Polymere und Copolymere von Acrylamiden, Methacrylamiden, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Isopropylacrylamid und Methacrylnitril.

Die erfindungsgemässen Homo- und Copolymeren weisen ölabstossende und Trockenschmutz resistente Eigenschaften auf. Die relative Bewertung der Eigenschaften erfolgt durch die Messung der Werte für die Öl- und Wasserabstossung und die Trockenschmutzresistenz. In den Beispielen werden die folgenden Testverfahren verwendet:

Der AATCC-Oelwert wird nach dem Standardtestverfahren 118-1966 T der American Association of Textile Chemists and Colorists bestimmt. Die Werteskala reicht von 0 (Minimum) bis 8 (Maximum). Ein allgemein anerkannter Wert für die Schmutz abweisende Wirkung bei Textilien ist in USA ein Oelwert von 4.

Der Wert für den AATCC-Wassersprühtest wird gemäss dem Standardtestverfahren 22-1966 der American Association of Textile Chemists and Colorists XXVII, 1961, P. 1952 ermittelt (auch als ASTM-D-583-58 bezeichnet). Die Werteskala reicht von 0 (Minimum) bis 100 (Maximum).

Der Widerstand gegen Trockenschmutz wird nach dem beschleunigten Bag-Verfahren bestimmt, das nachfolgend beschrieben wird:

Behandelte und unbehandelte Gewebe werden für eine bestimmte Zeit in einem Plastikbeutel in Gegenwart von Standard-Trockenschmutz geschüttelt. Ueberschüssiger Schmutz wird unter kontrollierten Bedingungen entfernt und das beschmutzte Gewebe visuell beurteilt unter Benutzung der "Competitive Dry Soil Rating" Karte. Die Werte reichen von 0 (Minimum) bis 100 (Maximum).

Die Beschichtungen werden nach folgendem Verfahren auf das Gewebe aufgebracht. Ein Gewichtsprozent erfindungsgemässes Polymer wird in 1,1,1-Trichlorethan gelöst. Die Lösung wird mittels eines Paddingverfahrens auf das Gewebe appliziert, danach an der Luft getrocknet und zusätzlich in einem Ofen bei 150°C während 5 Minuten gehärtet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung von AusgangsverbindungenBeispiel A

Allylalkohol (44,4 g, 0,76 Mol) und $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$ (190 g, 0,5 Mol) werden unter Stickstoff gemischt und die Lösung wird auf 55°C erwärmt. Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), (1,4 g, 0,01 Mol) gelöst in Methylethylketon (15 Mol) wird während 50 Minuten zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung 1 Stunde bei 55°C gerührt und darauf 200 g Essigsäure zugefügt. Diese Lösung wird auf 70°C erwärmt, und 137 g 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung so zugegeben, dass die Temperatur 85°C nicht übersteigt. Danach wird noch 45 Minuten bei 90°C gerührt und darauf gekühlt. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren in 2 Liter kaltes Wasser gegossen. Der gebildete weisse Niederschlag wird abfiltriert, mit 2%-iger Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 211 g (94 % der Theorie) einer Verbindung der Formel $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2CH_2OH$, Schmelzpunkt 178-183°C.

1H -NMR: 1,80 ppm, Multiplett, 2H, CH_2CH_2CH OH;
2,40-3,12 ppm, Multiplett, 2H, $C_6F_{13}CH_2CH$;
3,49 ppm, zwei Triplet, 4H, $CH_2SO_2CH_2$;
3,99 ppm, Triplet, 2H, CH_2CH_2OH .

Elementar-

analyse: Berechnet: 28,1 % C, 2,3 % H, 52,6 % F, 6,8 % S
Gefunden: 28,2 % C, 2,5 % H, 52,8 % F, 6,8 % S

Beispiel B

Das Verfahren gemäss Beispiel A wird mit $C_8F_{17}CH_2CH_2SH$ wiederholt. Man erhält 91 % der Theorie eines Alkohols der Formel $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2CH_2OH$, Schmelzpunkt 182-185°C.

$^1\text{H-NMR}$ 1,80 ppm, Multiplett, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 2,40-3,12 ppm, Multiplett, 2H, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}$;
 3,49 ppm, zwei Triplet, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$;
 3,99 ppm, Triplet, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Elementar-

analyse: Berechnet: 27,4 % C, 1,9 % H, 56,7 % F
 Gefunden: 27,0 % C, 1,8 % H, 56,6 % F

Beispiel C

Beispiel A wird mit $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ wiederholt. Man erhält 95 % der Theorie eines Alkohols der Formel $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, worin R_F 6 % C_8F_{17} , 64 % $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$, 25 % $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$, 5 % $\text{C}_{14}\text{F}_{29}$ ist. Schmelzpunkt: 188-192°C.

$^1\text{H-NMR}$: 1,80 ppm, Multiplett, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 2,40-3,12 ppm, Multiplett, 2H, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}$;
 3,49 ppm, zwei Triplet, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$;
 3,99 ppm, Triplet, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Elementar-

analyse: Berechnet: 26,1 % C, 1,6 % H, 58,0 % F, 4,7 % S
 Gefunden: 26,1 % C, 1,5 % H, 59,4 % F, 4,6 % S

Herstellung von Estern

Beispiel 1

Triethylamin (21,1 g 0,209 Mol) und $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (89,0 g, 0,189 Mol) werden in 1200 g trockenem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Man fügt tropfenweise 21,8 g (0,209 Mol) Methacryloylchlorid zu und erhitzt über Nacht am Rückfluss. Es bildet sich ein Niederschlag.

0190993

Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Der erhaltene Feststoff wird mit Methanol gewaschen. Man erhält 70 % der Theorie eines Produktes der Formel



¹H-NMR: 1,87 ppm, Singulett, 3H, $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$
 1,90-2,75 ppm, Multiplett, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 3,37 ppm, Multiplett, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$;
 4,10 ppm, Triplett, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;
 5,65, 6.02 ppm, Singuletts mit geringer Aufspaltung,
 2H,
 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$.

Elementar-

analyse: Berechnet: 33,5 % C, 2,8 % H, 45,9 % F
 Gefunden: 33,1 % C, 2,7 % H, 46,8 % F

Beispiel 2

Methylmethacrylat (350 g, 3,5 Mol), 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol (2,4 g) und $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (50,0 g, 0,088 Mol) werden unter Stickstoff vermischt. Die Lösung wird an einer 45 cm Kolonne, die mit einem Dean-Stark-Verschluss und Kühler ausgestattet ist, am Rückfluss erhitzt, um auch Spuren an Wasser zu entfernen. Als die Kopftemperatur 100°C erreicht, werden 60 ml azeotrope Mischung von Methylmethacrylat/Wasser entfernt. Es werden weitere 50 ml Methylmethacrylat zugegeben. Dann wird Tetraisopropyltitanat (9,0 g, 0,03 Mol) zugegeben und die Lösung unter Rückfluss erhitzt (Kopf-temperatur 100°C), bis die Kopftemperatur um einige Grade fällt. Die Heizung wird entfernt, nachdem sich 32 ml Methylmethacrylat/Methanol-Azeotrop gebildet haben. Das überschüssige Methylmethacrylat wird unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird unter Rühren mit

Tetrahydrofuran versetzt und der unlösliche Titanatkatalysator abfiltriert. Das Tetrahydrofuran wird dann im Vakuum entfernt. Man erhält 53,01 g (94 % der Theorie) Produkt der Formel $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$.

1H -NMR: 1,87 ppm, Singulett, 3H, $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$
 1,90-2,75 ppm, Multipllett, 4H, $CH_2\text{CH}_2CH_2OH$,
 $C_6F_{13}\text{CH}_2CH_2-$;
 3,37 ppm, Multipllett, 4H, $CH_2SO_2CH_2$;
 4,18 ppm, Tripllett, 2H, CH_2CH_2O- ;
 5,65, 6,02 ppm, Singuletts mit feiner Aufspaltung,
 $\text{CH}_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$.

Elementar-

analyse: Berechnet: 32,0 % C, 2,4 % H, 50,6 % F, 5,0 % S
 Gefunden: 31,8 % C, 2,1 % H, 50,7 % F, 5,4 % S.

Beispiel 3

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wird mit dem Alkohol $R_fCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2CH_2OH$ wiederholt. Man erhält 75 % der Theorie

eine Methacrylates der Formel $R_fCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2CH_2O_2C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$,

worin R_f 6 % C_8F_{17} , 64 % $C_{20}F_{21}$, 25 % $C_{12}F_{25}$, 5 % $C_{14}F_{29}$ ist.

1H -NMR: 1,80 ppm, Singulett, 3H, $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$
 1,90-2,75 ppm, Multipllett, 4H, $CH_2\text{CH}_2CH_2OH$,
 $C_6F_{13}\text{CH}_2CH_2-$;
 3,37 ppm, Multipllett, 4H, $CH_2SO_2CH_2$;
 4,18 ppm, Tripllett, 2H, CH_2CH_2O- ;
 5,65, 6,02 ppm, Singuletts mit feiner Aufspaltung, 2H,
 $\text{CH}_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$.

Elementar-

analyse: Berechnet: 30,3 % C, 2,0 % H, 53,1 % F, 4,3 % S
 Gefunden: 30,6 % C, 2,2 % H, 53,3 % F, 4,4 % S.

Beispiele 4-12

Die Methacrylate gemäss Beispielen 1-3 werden zur Herstellung von Polymeren verwendet. Die Monomeren werden heiss in Tetrahydrofuran gelöst, Azo-bis(isobutyronitril) zugegeben und die Lösungen dann in evakuierten Ampullen luftdicht verschlossen. Die Polymerisation wird über Nacht bei 100°C in einem Röhrbad durchgeführt. Die Zusammensetzungen ergeben sich aus nachfolgender Tabelle.

Polymere von $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{R}_f$ (A) und $\text{CH}_2=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}_h$ (B)					
Beispiel	R_f	Gew.-% A	R	R_h	Gew.-% B
4	C_8F_{17}	100	-	-	-
5	*	100	-	-	-
6	C_8C_{17}	80	CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}$	20
7	*	90	CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}$	10
8	*	80	CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}$	20
9	*	70	CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}$	30
10	C_8F_{17}	90	H	2 Ethyl-hexyl	10
11	C_8F_{17}	80	H	2 Ethyl-hexyl	20
12	C_8F_{17}	70	H	2 Ethyl-hexyl	30

* R_f ist eine Mischung von 6 % C_8F_{17} , 64 % $C_{10}F_{21}$, 25 % $C_{12}F_{25}$ und 5 % $C_{14}F_{29}$.

Beispiel 13

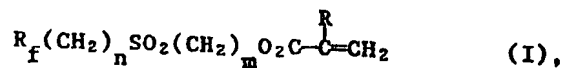
Die Polymeren der Beispiele 4, 6, 10, 11, und 12 werden auf 100 % Nylongewebe appliziert. Der Fluorgehalt beträgt 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewebe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Polymer von Beispiel	Luft getrocknet			5 Minuten bei 150°C im Ofen getrocknet		
	A ² Oel- wert	A ² Wasser- sprühtest	Trocken- schmutz- resistenz	A ² Oel- wert	A ² Wasser- sprühtest	Trocken- schmutz- resistenz
4	5	70	90	5-6	70	90
6	3	90	80	5	100	90
10	5	80	80-90	5	90	90-100
11	4-5	80	90	4-5	80	90-100
12	5	70	80	5-6	70	90

* A² bedeutet AATCC

Patentansprüche

1. Eine Perfluoralkylgruppe enthaltende Acrylate oder Methacrylate der Formel I



worin

- R_f für Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy substituiertes Perfluoralkyl mit bis zu 18 C-Atomen steht, n und m 2-20 sind und R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.
2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R in Formel I Methyl ist.
 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin in Formel I n und m 2-5 sind.
 4. Verbindungen gemäss Anspruch 3, worin in Formel I n für 2 und m für 2-4 steht.
 5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R_f in Formel I 3 bis 18 C-Atome enthält.
 6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin in Formel I m für 3 steht.
 7. Homopolymere der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1.
 8. Copolymere von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 mit mindestens einem Comonomer, wobei mindestens 10 und weniger als 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymer, Monomer der Formel I enthalten sind.
 9. Ein Copolymer gemäss Anspruch 8, worin das Monomer der Formel I in einer Menge von 50 bis 99,9 Gewichtsprozent enthalten ist.

10. Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung von Cellulose und natürlichen oder synthetischen Polyamiden und Polyestern, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Oberfläche dieser Materialien eine Schicht der Polymeren gemäss den Ansprüchen 7 oder 8 aufbringt.

FO 7.3/DA/co*